

# CONDUCTOMETRY

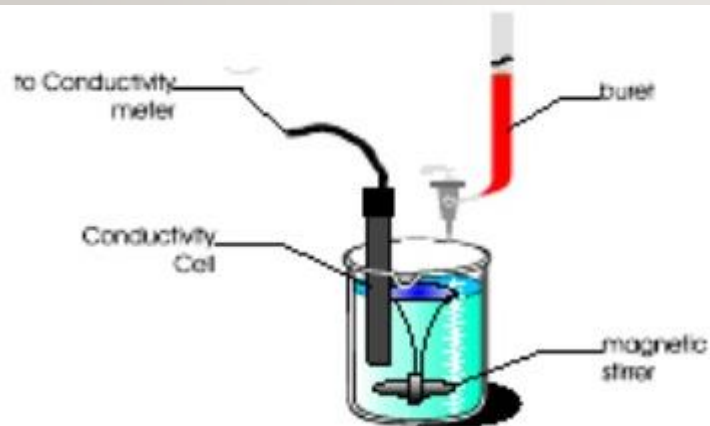
Rubin Gulaboski

Faculty of Medical Sciences

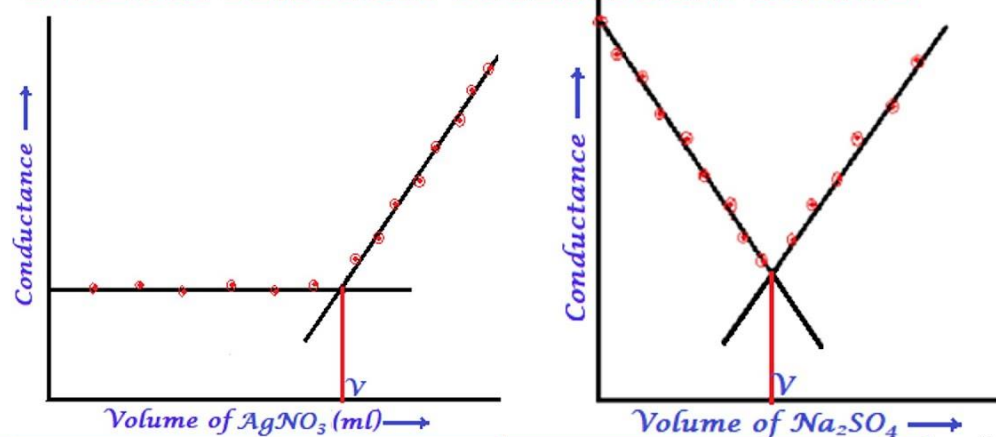
Goce Delcev University

Stip, Macedonia

CONDUCTOMETER

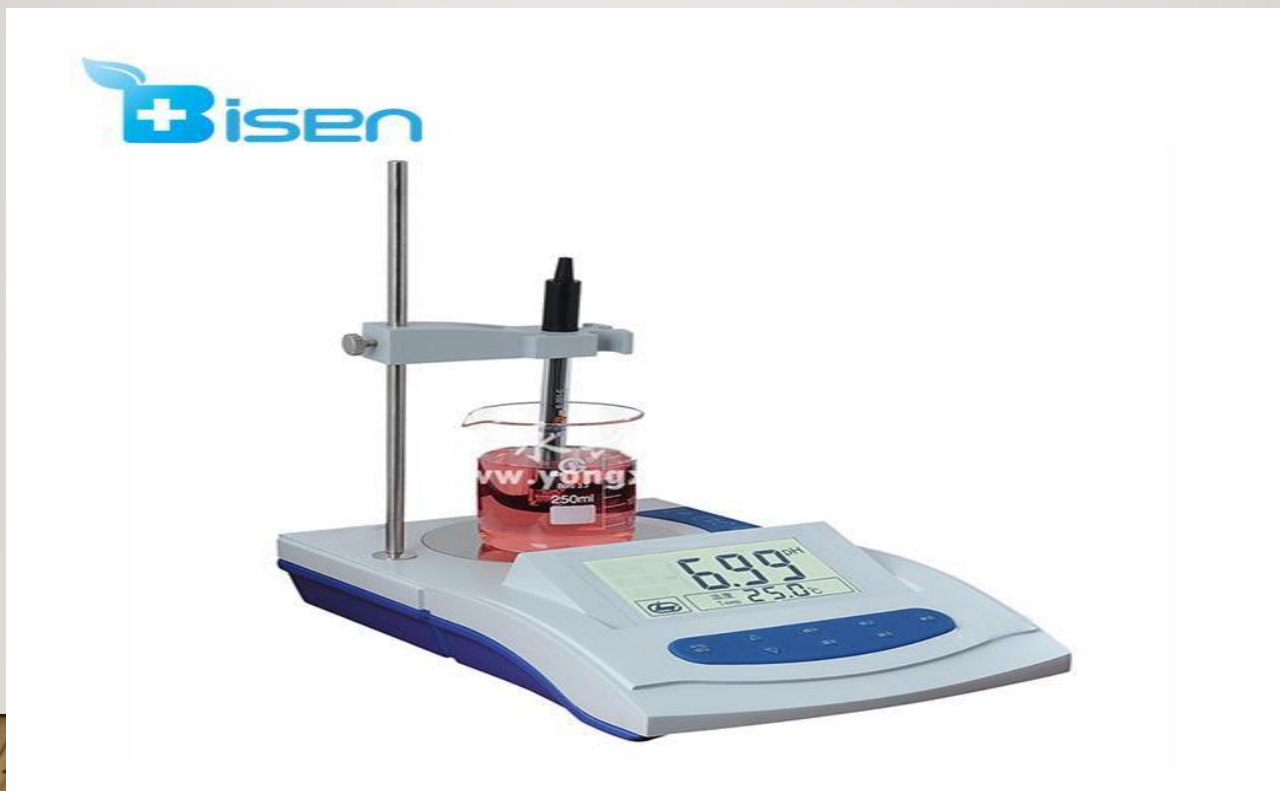


## CONDUCTOMETRIC TITRATION PRECIPITATION TITRATION CURVE



RP

# КОНДУКТОМЕТРИСКИ ТИТРАЦИИ



# ВОВЕД

## Кондуктометрија:

Е едноставна електрохемиска метода дизајнирана од Kolthoff во 1929.

## КОНДУКТИВНОСТА е:

*“можност на даден медиум да пренесува електричен полнеж”.*

КОНДУКТАНЦА = СПРОВОДЛИВОСТ

---

**Од материјалите кондуктори**  
**(спроводници) се:**

**Металите (пренос на електрони) или**  
**ЕЛЕКТРОЛИТИТЕ (движење на јони).**

**Спроводливост:**

**Е резултат на миграција (движење) на јони како**  
**резултат на електрично поле**

**-насочено движење на јони предизвикува течење на**  
**електрична струја.**



# Вовед

СПРОВОДЛИВОСТА, КОНДУКТАНЦА  $G$   
е ОБРАТНО ПРОПОРЦИОНАЛНА СО ОТПОРОТ  $R$

$$G = \frac{1}{R} \Rightarrow R = \frac{1}{G}$$

ЕДИНИЦА ЗА КОНДУКТИВНОСТЕ Е | СИМЕНС | S ил | microS

# **СПРОВОДЛИВОСТА ЗАВИСИ ОД:**

## **1- ТЕМПЕРАТУРА:**

**(1°C зголемена температура обично предизвикува 2 % на кондуктанца).**

## **2- Природа на јони**

**-кондуктанцата е пропорционална со Големина и полнеж на јони.**

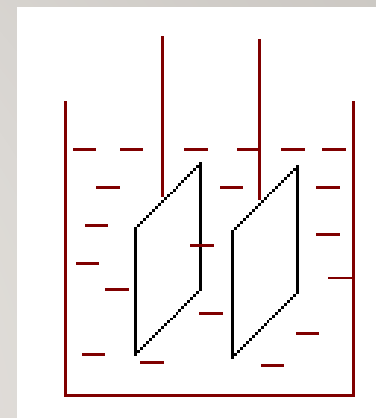
## **3- кондуктанцата е пропорционална со КОНЦЕНТРАЦИЈА НА ЈОНИТЕ:**





# Мерење на спроводливост- со кондуктометар

СИСТЕМОТ СЕ СОСТОИ ОД



## 1.Електроди

две паралелни платинизирани Pt електроди.

## 2.Примарен стандарден раствор

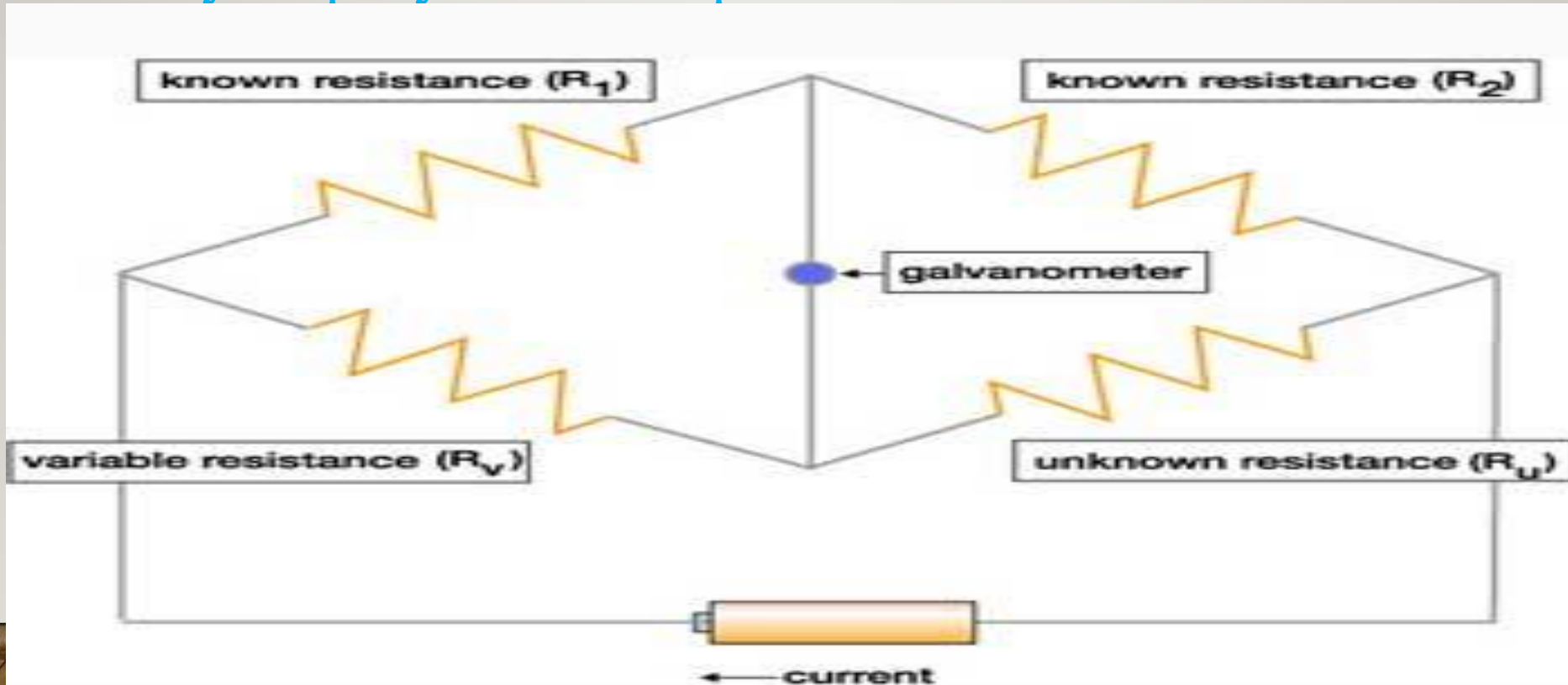
KCl solution ,at 25°C, 7.419g of KCl in 1000g

# СИСТЕМ ЗА МЕРЕЊЕ НА КОНДУКТИВНОСТ

## 3. Келија<sup>8</sup> за мерење на кондуктивност :

мора да се држи константна температура

## 4. Се употребува и електролитен мост :





9



## Јонска кондуктивност $\lambda_0$ на некои јони при 25°C

Cations	( $\Lambda_0$ )	Anions	( $\Lambda_0$ )
H <sup>+</sup>	350	OH <sup>-</sup>	198
Na <sup>+</sup>	50.1	Cl <sup>-</sup>	76
K <sup>+</sup>	74	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	71
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	73	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	41
Ag <sup>+</sup>	62	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COO <sup>-</sup>	36
$\frac{1}{2}$ Ba <sup>2+</sup>	64	$\frac{1}{2}$ SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	80
Li <sup>+</sup>	38.7	Br <sup>-</sup>	78.1
Pb <sup>2+</sup>	73	I <sup>-</sup>	76.8
Ca <sup>2+</sup>	59.5	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	71.44
Sr <sup>2+</sup>	59.46	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	67.32
Cu <sup>2+</sup>	54	ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	64.58
Fe <sup>2+</sup>	54	BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	55.78
Mg <sup>2+</sup>	35.06	IO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	54.4
Zn <sup>2+</sup>	52.8	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	40.9

## **ВАЖНО Е ДА СЕ НАПОМЕНЕ ДЕКА**

---

**$\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  јоните**

**Имаат многу големи вредности на нивните јонски кондуктанти**

**$\text{H}_2\text{O}$  ИМА МНОГУ НИСКА СПРОВОДЛИВОСТ; БИДЕЈЌИ Е СЛАБО ДИСОЦИРАНО СОЕДИНЕНИЕ,**

**Тоа значи, при киселинско-базни титрации ќе се добие најдобро дефинирана завршна точка на титрација, затоа што таму се формира вода и ќе има намалување на кондуктивноста до завршната точка на титрација, а потоа кондуктивноста ќе се зголемува како ќе се додава вишок на титрант**

# Примена на кондуктометрија

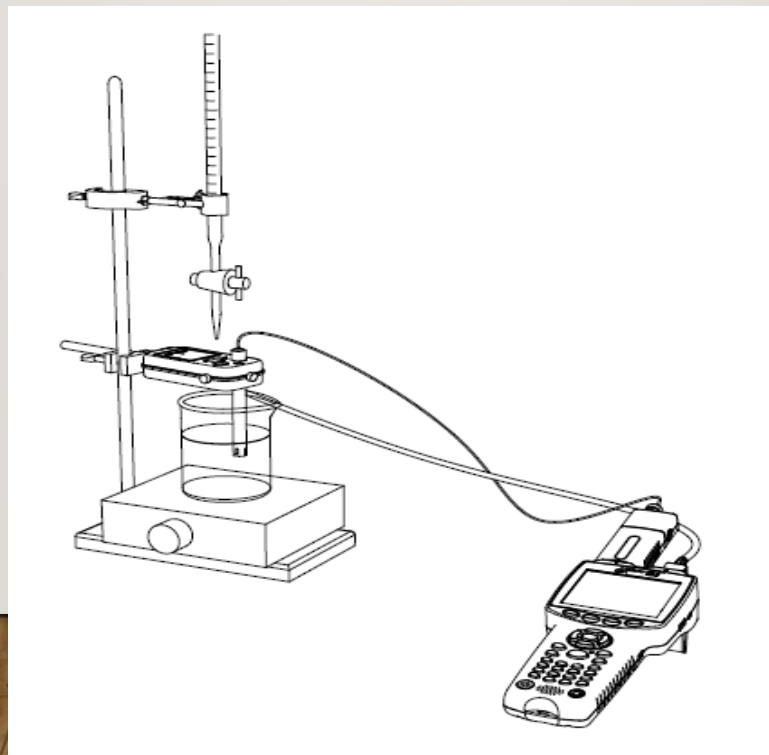
12

За определување на:-

- Тешко растворливи соли
- Јачина на органски киселини и бази
- Рамнотежа на јонски реакции
- Во КОНДУКТОМЕТРИСКИ ТИТРАЦИИ

# КОНДУКТOMETРИСКИ ТИТРАЦИИ

- 13 ➤ Кај сите титрации каде се формира тешко дисоцирано соединение, а тоа се киселинско-базни титраци, таложни титрации...може да се применат овие техники за определување на ЗАВРШНА ТОЧКА НА ТИТРАЦИЈА, а со тоа и за КВАТИТАТИВНО ОПРЕДЕЛУВАЊЕ



# Типови на кондуктометриски титрации

---

- **Киселинско базни**
- **Таложни титрации**
- **Редокс титрации**
- **Комплексометриски титрации**



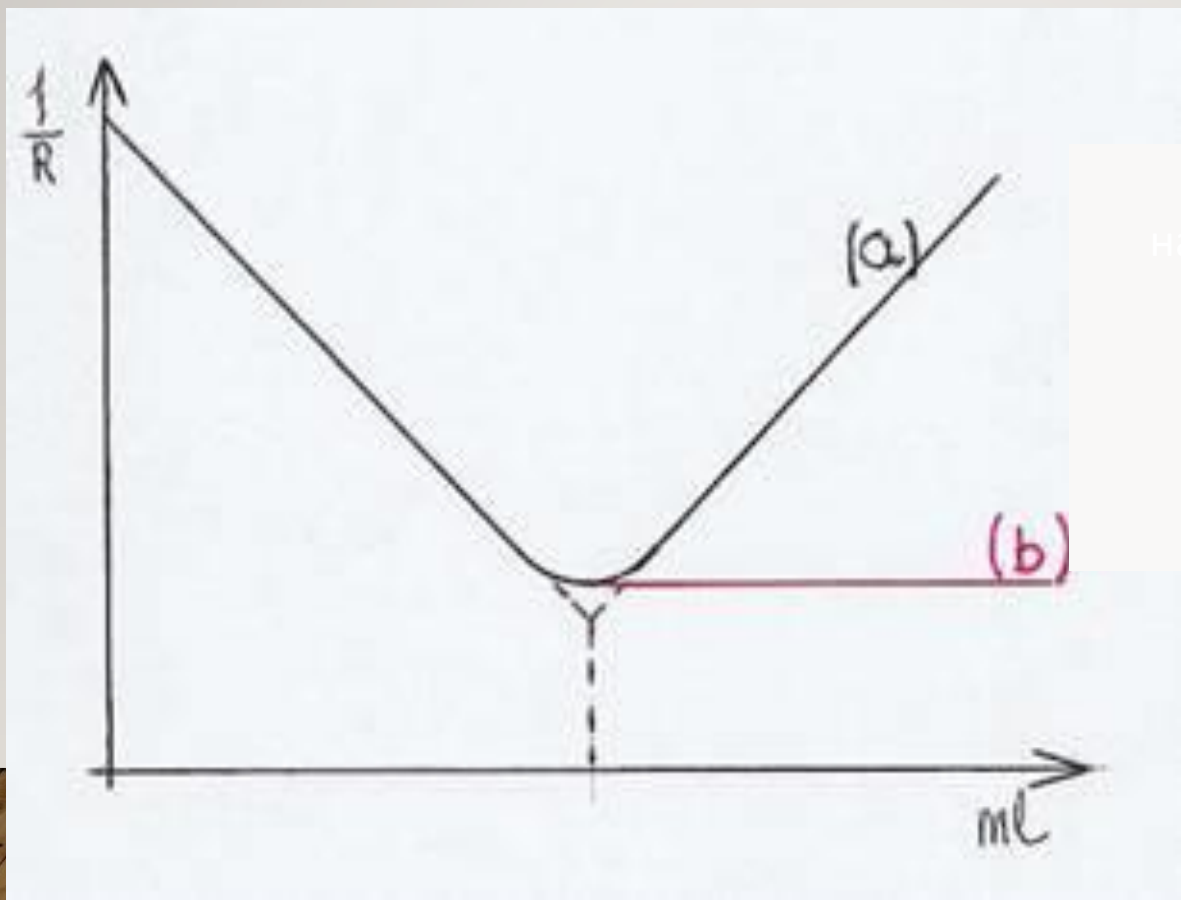
# Киселинско базни титрации

15

## Титрација а силна хиселина

(a) Со силна база пр.  $\text{HCl}$  со  $\text{NaOH}$

(b) Со слаба база пр.  $\text{HCl}$  со  $\text{NH}_4\text{OH}$



На у-оска се  
нанесува кондуктанца  $G$  или  $1/R$

На х-оска се нанесува  
додаден волумен на титрант

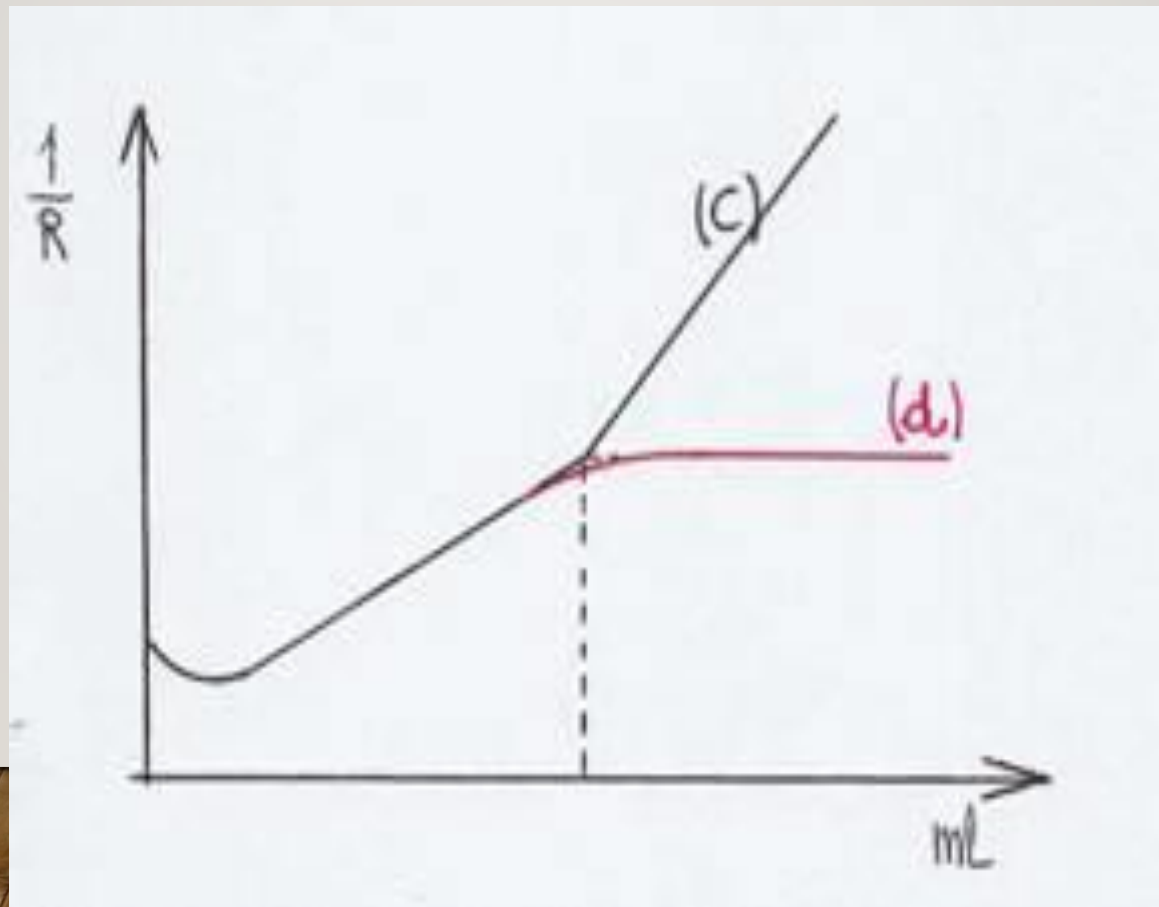
Завршна точка е место каде  
Се сечат двете прави линии

# Титрација на СЛАБА КИСЕЛИНА

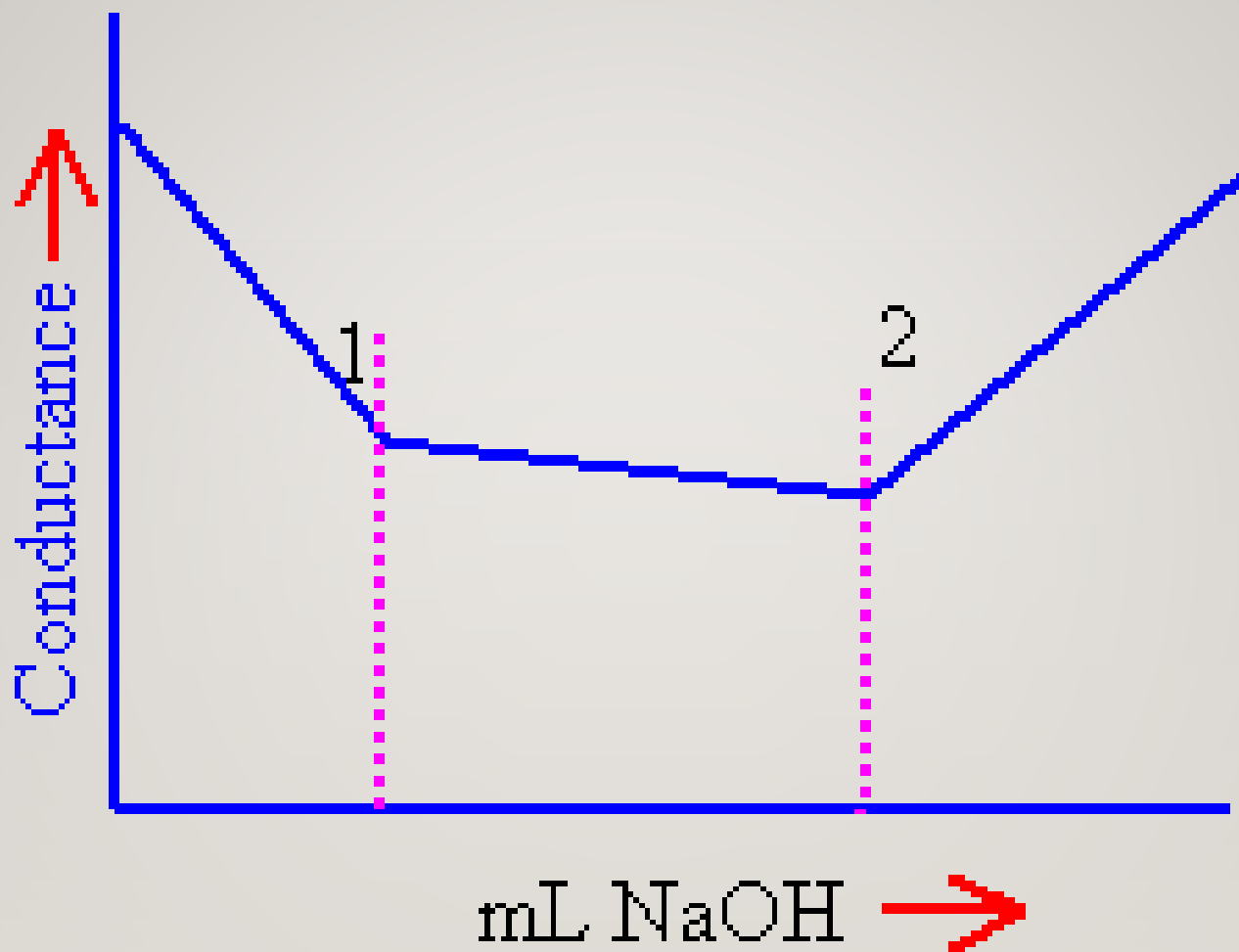
16

(c) Со јака база пр.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  со  $\text{NaOH}$

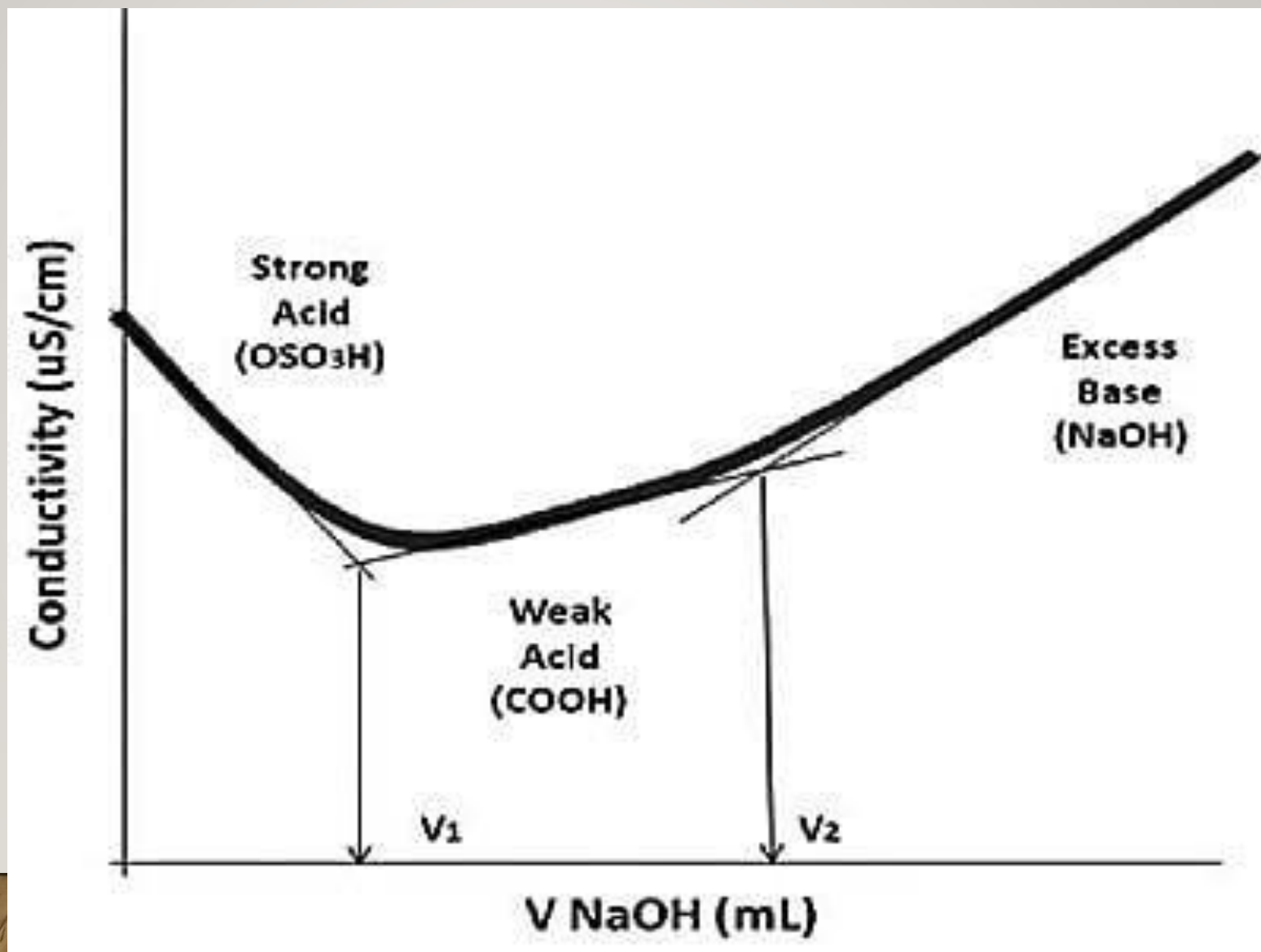
(d) со слаба база пр.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  со  $\text{NH}_4\text{OH}$



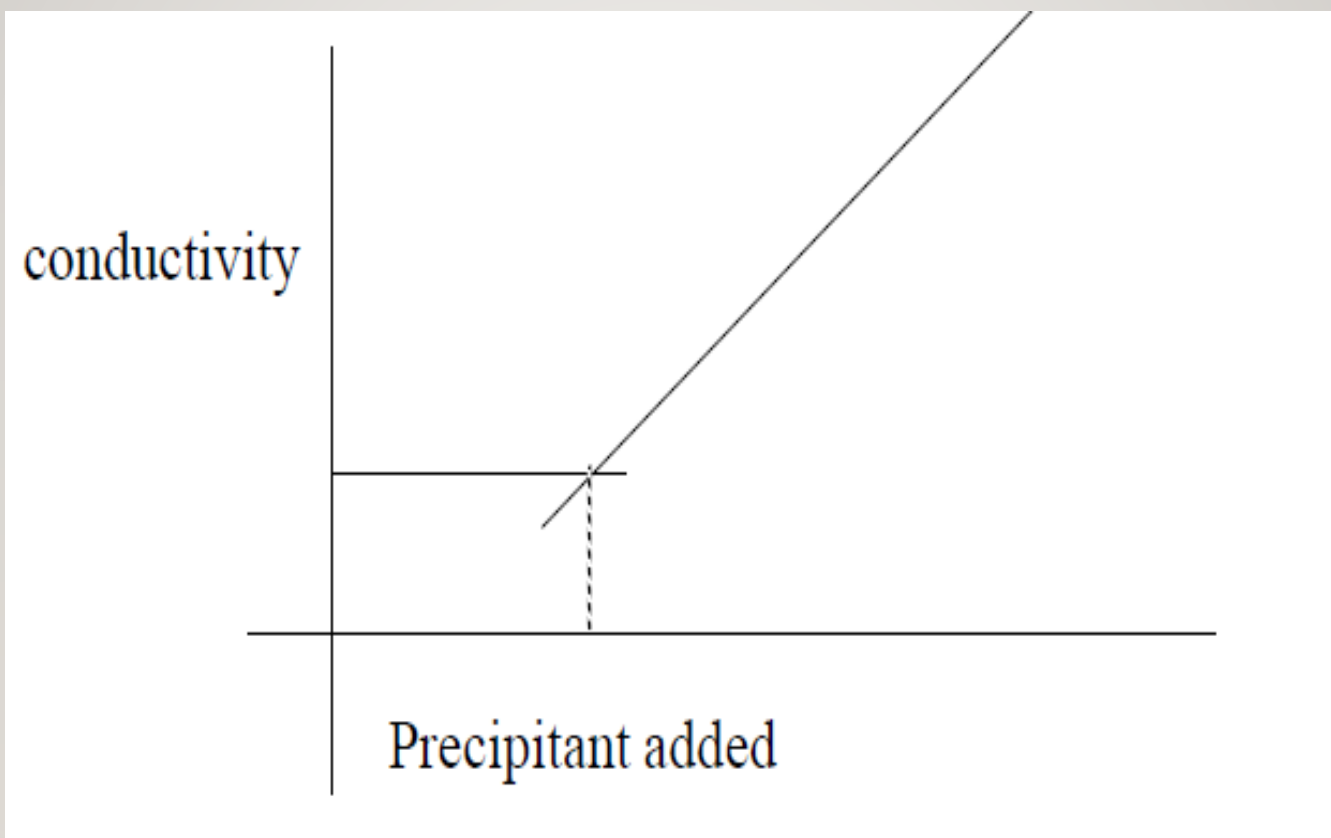
17



КРИВА ЗА КОНДУКТОМЕТРИСКА ТИТРАЦИЈА НА ДВОБАЗНА СЛАБА КИСЕЛИНА  
ПРИ ТИТРАЦИЈА СО СИЛНА БАЗА NaOH



# ТАЛОЖНИ ТИТРАЦИИ



# ТИТРАЦИИ СО 2. ИСТИСНУВАЊЕ

**Сол на слаба киселина и јака база во присуство на  
јака киселина....објасни што се случува!**

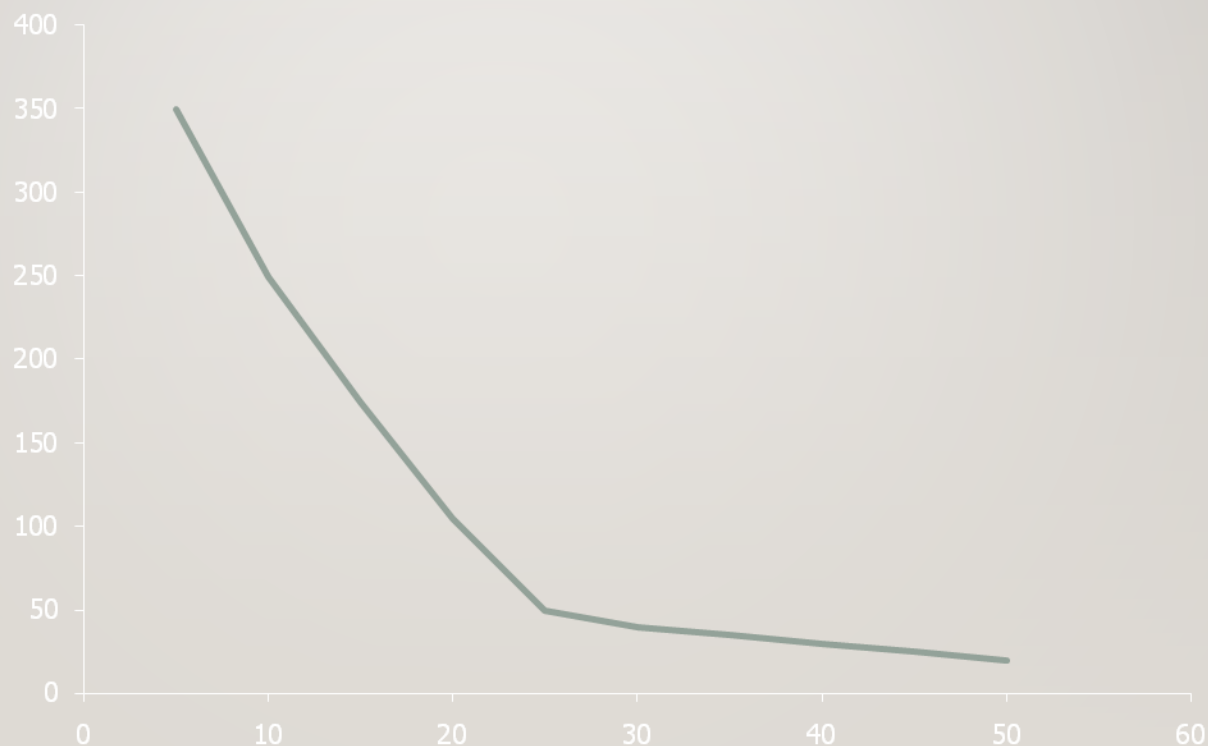
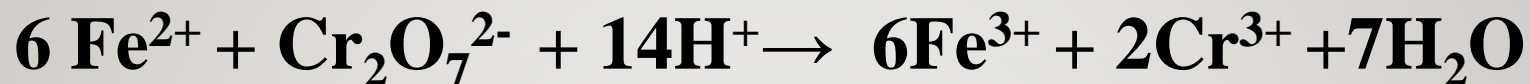




# РЕДОКС ТИТРАЦИИ

21

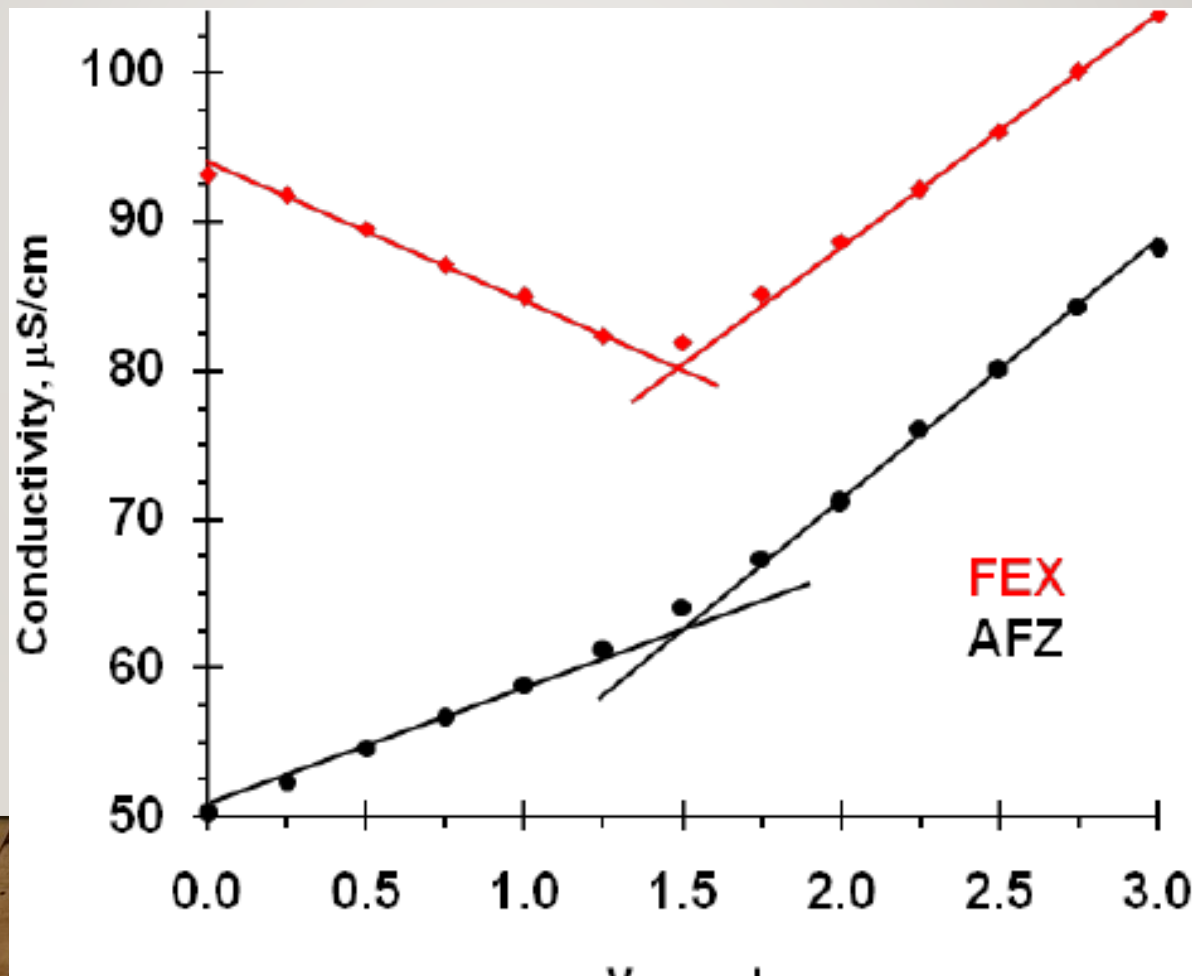
Титрација на  $\text{Fe}^{2+}$  со бихромати:



# КОМПЛЕКСОМЕТРИСКИ ТИТРАЦИИ

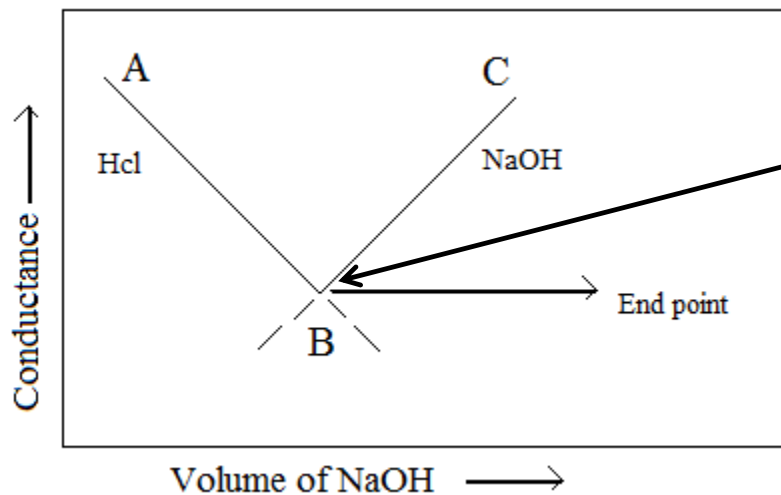
22

Примери:-  $\text{KCl}$  со  $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$



## КАКО СЕ ИЗВЕДУВА ЕДНА КОНДУКТОМЕТРИСКА ТИТРАЦИЈА

- се одмерува даден волумен што го содржи анализот-т.е. Супстанцата што треба да се определи, обично 50 милилитри
- се става кондуктометарската електрода
- се врши титрација со додавање на волумен од Титрант од по Околу 1 милилитар и притоа на секое додавање на Титрант Се мери и се забележува вредноста на кондуктивноста
- на првиот дел на кривите до формирање на завршна точка на Титрација, најпрво кондуктивноста ЌЕ СЕ НАМАЛУВА, а Потоа со додавање на ВИШОК на Титрант кондуктивноста Ќе почне да се ЗГОЛЕМУВА.
- Еквивалентната точка на титрација се добива ГРАФИЧКИ од ГРАФИКОТ на  $G$  vs  $V$ (титрант)



# ПРЕДНОСТИ НА КОНДУКТОМЕТРИСКИ ТИТРАЦИИ

- Може да се употреби и за безбојни и за обоени раствори
- Температурата мора да биде константна
- Завршна точка на титрација се определува графички и е точна
- БРЗА И ЕФТИНА МЕТОДА
- -СЕ КОРИСТИ ЗА КВАНТИТАТИВНО ОПРЕДЕЛУВАЊЕ НА ЛЕКОВИ во ФАРМАЦИЈА

## НЕДОСТАТОЦИ НА КОНДУКТОМЕТРИСКИ ТИТРАЦИИ

- Методата НЕ Е СПЕЦИФИЧНА
- При високи концентрации има интерференции.

1. **Rubin Gulaboski**, Theoretical contribution towards understanding specific behaviour of “simple” protein-film reactions in square-wave voltammetry”, *Electroanalysis*, 31 (2019) 545-553.
3. V. Mirceski, D. Guziejewski, L. Stojanov, **Rubin Gulaboski**, Differential Square-Wave Voltammetry, *Analytical Chemistry* 91 (2019) 14904-14910 <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.analchem.9b03035>.
4. **Rubin Gulaboski**, P. Kokoskarova, S. Petkovska, Time independent methodology to assess Michaelis Menten constant by exploring electrochemical-catalytic mechanism in protein-film cyclic staircase voltammetry, *Croat. Chem. Acta*, 91 (2018) 377-382.
5. **Rubin Gulaboski**, I. Bogeski, P. Kokoskarova, H. H. Haeri, S. Mitrev, M. Stefova, Marina, J. Stanoeva-Petreska, V. Markovski, V. Mirceski, M. Hoth, and R. Kappl, New insights into the chemistry of Coenzyme Q-0: A voltammetric and spectroscopic study. *Bioelectrochemistry* 111 (2016) 100-108.
6. **Rubin Gulaboski**, V. Markovski, and Z. Jihe, Redox chemistry of coenzyme Q—a short overview of the voltammetric features, *Journal of Solid State Electrochemistry* 20 (2016) 3229-3238.
7. Haeri, Haleh H. I. Bogeski, **Rubin Gulaboski**, V. Mirceski, M. Hoth, and R. Kappl, An EPR and DFT study on the primary radical formed in hydroxylation reactions of 2,6-dimethoxy-1,4-benzoquinone. *Mol. Phys.* 114 (2016) 1856-1866.
8. V. Mirceski, D. Guziejewski and **Rubin Gulaboski**, Electrode kinetics from a single square-wave voltammograms, *Maced. J. Chem. Chem. Eng.* 34 (2015) 1-12.
9. **Rubin Gulaboski** and V. Mirceski, New aspects of the electrochemical-catalytic (EC') mechanism in square-wave voltammetry, *Electrochimica Acta*, 167 (2015) 219-225.

**11. R. Gulaboski, S. Petkovska, A Time-Independent Approach to Evaluate the Kinetics of Enzyme-Substrate Reactions in Cyclic Staircase Voltammetry, ANALYTICAL & BIOANALYTICAL ELECTROCHEMISTRY 10 (5), 566-575**

**12. R. Gulaboski, I. Bogeski, P. Kokoskarova, H. H. Haeri, S. Mitrev, M. Stefova, Marina, J. Stanoeva-Petreska, V. Markovski, V. Mirceski, M. Hoth, and R. Kappl, New insights into the chemistry of Coenzyme Q-0: A voltammetric and spectroscopic study. Bioelectrochem. 111 (2016) 100-108.**

**13. R. Gulaboski, V. Markovski, and Z. Jihe, Redox chemistry of coenzyme Q—a short overview of the voltammetric features, J. Solid State Electrochem., 20 (2016) 3229-3238.**

**14. V. Mirceski, D. Guzijewski and R. Gulaboski, Electrode kinetics from a single square-wave voltammograms, Maced. J. Chem. Chem. Eng. 34 (2015) 1-12.**

**15. V. Mirceski, D. Guzijewski and R. Gulaboski, Electrode kinetics from a single square-wave voltammograms, Maced. J. Chem. Chem. Eng. 34 (2015) 1-12. 7. Gulaboski and V. Mirceski, New aspects of the electrochemical-catalytic (EC') mechanism in square-wave voltammetry, Electrochim. Acta, 167 (2015) 219-225.**

**16. V. Mirceski, Valentin and R. Gulaboski, Recent achievements in square-wave voltammetry (a review). Maced. J. Chem. Chem. Eng. 33 (2014). 1-12.**

**17. V. Mirceski, R. Gulaboski, M. Lovric, I. Bogeski, R. Kappl and M. Hoth, Square-Wave Voltammetry: A Review on the Recent Progress, Electroanal. 25 (2013) 2411–2422.**

**18. R. Gulaboski, I. Bogeski, V. Mirčeski, S. Saul, B. Pasieka, H. H. Haeri, M. Stefova, J. Petreska Stanoeva, S. Mitrev, M. Hoth and R. Kappl, "Hydroxylated derivatives of dimethoxy-1,4-benzoquinone as redox switchable earth-alkaline metal ligands and radical scavengers Sci. Reports, 3 (2013) 1-8.**



- 19. V. Mirčeski and R. Gulaboski, "Surface Catalytic Mechanism in Square-Wave Voltammetry", Electroanal. 13 (2001) 1326-1334.**
- 20. V. Mirčeski, R. Gulaboski and I. Kuzmanovski, "Mathcad-a Tool for Numerical Calculation of Square-Wave Voltammograms", Bull. Chem. Technol. Macedonia, 18 (1999) 57-64.**
- 21. Scholz, F.; Schroeder U.; Gulaboski R. Electrochemistry of Immobilized Particles and Droplets Springer Verlag, New York, pp. 1-269, 2005.**
- 22. Gulaboski R. in Electrochemical Dictionary, A J. Bard, G. Inzelt, F. Scholz (eds.) Springer, 2nd Edition in 2012.**
- 23. I. Bogeski, R. Kappl, C. Kumerow, R. Gulaboski, M. Hoth and B.A. Niemeyer "Redox regulation of calcium ion channels: Chemical and physiological aspects, Cell Calcium 50 (2011) 407-423.**
- 24. V. Mirceski, S. Komorsky Lovric, M. Lovric, Square-wave voltammetry, Theory and Application, Springer 2008 (F. Scholz, Ed.)**
- 25. Rubin Gulaboski, Theoretical Contribution Towards Understanding Specific Behaviour of "Simple" Protein-film Reactions in Square-wave Voltammetry, Electroanalysis 2018, <https://doi.org/10.1002/elan.201800739>**
- 26. R. Gulaboski, V. Mirčeski, M. Lovrić and I. Bogeski, "Theoretical study of a surface electrode reaction preceded by a homogeneous chemical reaction under conditions of square-wave voltammetry." Electrochem. Commun. 7 (2005) 515-522.**
- 27. R. Gulaboski, V. Mirčeski, C. M. Pereira, M. N. D. S. Cordeiro, A. F Silva, F. Quentel, M. L'Her and M. Lovrić, "A comparative study of the anion transfer kinetics across a water/nitrobenzene interface by means of electrochemical impedance spectroscopy and square-wave voltammetry at thin organic film-modified electrodes." Langmuir 22 (2006) 3404-3412.**
- 28. R. Gulaboski, C. M. Pereira, M. N. D. S. Cordeiro, I. Bogeski, E. Ferreira, D. Ribeiro, M. Chirea and A. F. Silva, "Electrochemical study of ion transfer of acetylcholine across the interface of water and a lipid-modified 1,2-dichloroethane " J. Phys. Chem. B 109 (2005) 12549-12559.**
- 29. F. Scholz and R. Gulaboski "Determining the Gibbs energy of ion transfer across water-organic liquid interfaces with three-phase electrodes ." Chem. Phys. Chem., 6 (2005) 1-13.**
- 31. V. Mirčeski and R. Gulaboski, "A Theoretical and Experimental Study of Two-Step Quasireversible Surface Reaction by Square-Wave Voltammetry" Croat. Chem. Acta 76 (2003) 37-48.**
- 32. C Banks, R. Compton, Understanding Voltammetry, 2016, Oxford.**

33. **R. Gulaboski**, F Borges, CM Pereira, M Cordeiro, J Garrido, AF Silva, Voltammetric insights in the transfer of ionizable drugs across biomimetic membranes-Recent achievements Combinatorial chemistry & high throughput screening 10 (2007), 514-526.

34. **R Gulaboski**, K Caban, Z Stojek, F Scholz, The determination of the standard Gibbs energies of ion transfer between water and heavy water by using the three-phase electrode approach, Electrochemistry communications 6 (2004), 215-218.

35. V Mirceski, **R Gulaboski**, Simple Electrochemical Method for Deposition and Voltammetric Inspection of Silver Particles at the Liquid– Liquid Interface of a Thin-Film Electrode, The Journal of Physical Chemistry B 110 (2006), 2812-2820

36. **R Gulaboski**, V Markovski, Z Jihe, Redox chemistry of coenzyme Q—a short overview of the voltammetric features, Journal of Solid State Electrochemistry 20 (2016), 3229-3238

